

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-252407

⑤ Int.Cl.⁴C 08 F 210/02
4/68
232/08

識別記号

MJH
MFG
MNV

庁内整理番号

8319-4J
7167-4J
8319-4J

④ 公開 昭和62年(1987)11月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑬ 発明の名称 環状オレフィン系ランダム共重合体

⑭ 特 願 昭61-95906

⑮ 出 願 昭61(1986)4月26日

⑯ 発 明 者 南 修 治 大竹市御園1丁目2番5号

⑰ 発 明 者 梶 浦 博 一 大竹市御園1丁目2番7号

⑱ 発 明 者 小 田 秀 邦 岩国市室の木町4丁目64番16号

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 山 口 和

明 細 書

1. 発明の名称

環状オレフィン系ランダム共重合体

2. 特許請求の範囲

(i) エチレン成分および下記一般式(I)または一般式(II)で表わされる環状オレフィン成分からなる環状オレフィン系ランダム共重合体であつて、

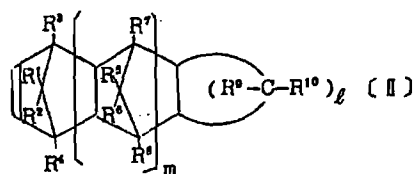
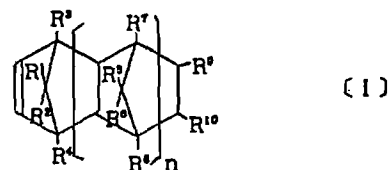
(i) エチレンに由来する繰り返し単位(a)が40ないし97モル%および該環状オレフィンに由来する繰り返し単位(b)が3ないし60モル%の範囲にあり、

(ii) 該環状オレフィンに由来する繰り返し単位(b)が下記一般式(III)または一般式(IV)で表わされる構造を形成しており、

(iii) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度(η)が0.01ないし20dl/gの範囲にあり、

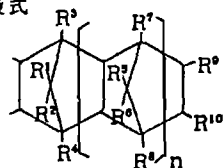
(iv) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによつて測定した分子量分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)が4以下であり、(v) ガラス転移温度(T_g)が10ないし240℃の範囲にあり、(vi) X線回折法によつて測定した結晶化度が0ないし10%の範囲にある、
ことを特徴とする環状オレフィン系ランダム共重合体。

一般式

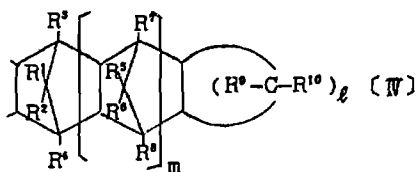
(式中、n及びmはいずれも正の整数であり、
lは3以上の整数であり、R¹ないしR¹⁰は
それぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭化水

素基を示す)。

一般式



(III)



(IV)

(式中、 n 、 m 、 l 及び R^1 ないし R^{10} は前記と同じである。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、環状オレフィン系ランダム共重合体に関する。さらに詳細には、透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性および種々の機械的特性に優れ、かつ

いものが多く、結晶性樹脂であるが由に透明性に劣る。一般にポリオレフィンの透明性改善には造核剤を添加して結晶構造を微細化するか、もしくは急冷を行つて結晶の成長を止める方法が用いられるが、その効果は十分とは言い難い。むしろ造核剤のような第三成分を添加することはポリオレフィンが本来有している優れた諸性質を損なう虞もあり、また急冷法は装置が大掛かりになるほか、結晶化度の低下に供つて耐熱性や剛性なども低下する虞がある。

エチレンと嵩高なモノマーとの共重合体については、たとえば米国特許公報第 2,883,372 号にエチレンと 2,3-ジヒドロジクロペンタジエンとの共重合体が開示してある。しかしこの共重合体は剛性、透明性のバランスは優れているもののガラス転位温度が 100°C 近辺であつて耐熱性に劣る。また、エチレンと 5-エチリデン-2-ノルボルネンの共重合体も同様の欠点がある。

また、特公昭 46-14910 号公報には、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒ

分子量分布及び組成分布が狭く、とくに低分子量重合体の含有率の少ない環状オレフィン系ランダム共重合体を提供するものである。

(従来の技術)

透明性に優れた合成樹脂としては、ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチルあるいはポリエチレンテレフタレートなどが知られている。たとえばポリカーボネートは透明性と共に耐熱性、耐熱老化性、耐衝撃性にも優れた樹脂である。しかし強アルカリに対しては容易に侵されて耐薬品性に劣るという問題がある。ポリメタクリル酸メチルは酢酸エチルやアセトン、トルエンなどに侵され易く、エーテル中で膨潤を起こし、さらに耐熱性も低いという問題がある。またポリエチレンテレフタレートは耐熱性や機械的性質に優れるものの強酸やアルカリに弱く、加水分解を受け易いという問題がある。

一方、汎用樹脂として広く利用されているポリオレフィン、耐薬品性、耐溶剤性に優れ、また機械的性質に優れたものが多いが、耐熱性の乏し

ドロナフタレンの単独重合体が提案されているが、該重合体は耐熱性や耐熱老化性に劣る。さらに、特開昭 58-127728 号公報には、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンの単独重合体または該環状オレフィンとノルボルネンタイプのモノマーとの共重合体が提案されているが、該重合体はいずれも開環重合体であることが前記公報の記載から明らかである。このような開環重合体は重合体主鎖中に不飽和結合を有しているので、耐熱性、耐熱老化性に劣るという欠点を有している。

また、本出願人は、エチレンと特定な嵩高な環状オレフィンとからなる環状オレフィン系ランダム共重合体が透明性を有しながら耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、機械的性質のバランスのとれた合成樹脂であり、かつ光学メモリディスクや光学ファイバーなどの光学材料の分野の用途において優れた性能を発揮することを見出し、すでに特開昭 60-168708 号公報、特願昭 59-220550 号、特願昭 59-236828 号、特願昭

59-236829号、特願昭59-242336号に提案した。これらに提案した環状オレフィン系ランダム共重合体は前述の優れた性能を有しているが、該共重合体は低分子量重合体を含有し易く、これらを含む該環状オレフィン系ランダム共重合体を前記光学材料分野の用途、とくに光学メモリディスクの用途に使用すると低分子量重合体に起因すると考えられる表面平滑性不良や表面タツク性、ディスク強度の低下などの原因になるという難点があつた。従つて、これらの低分子量重合体の含有量が少なく分子量分布の狭い環状オレフィン系ランダム共重合体が要望されている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性および種々の機械的特性に優れ、分子量分布および組成分布が狭く、とくに低分子量重合体の含有量の少ない環状オレフィン系ランダム共重合体を検討した結果、エチレン及び環状オレフィン単量体を可溶性バナジウム化合物成分および有機アルミニウム化合物成分

から形成される触媒の存在下に、特定の条件下に共重合することにより、前記目的が達成された新規な環状オレフィン系ランダム共重合体が見出し、本発明に到達した。本発明による環状オレフィン系ランダム共重合体は該未反応環状オレフィン単量体が少なくかつ前述の性能に優れているので、光学メモリディスクの用途に使用した場合に、乱反射に基づくノイズが減少するようになるという特徴がある。

(問題点を解決するための手段) 及び (作用)

本発明によれば、エチレン成分および下記一般式 (I) または一般式 (II) で表わされる環状オレフィン成分からなる環状オレフィン系ランダム共重合体であつて、

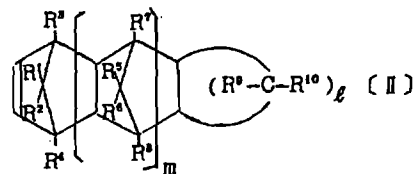
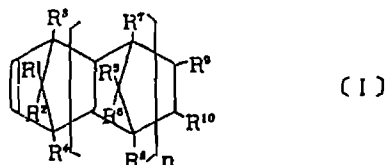
- (i) エチレンに由来する繰返し単位 (a) が40ないし97モル%および該環状オレフィンに由来する繰返し単位 (b) が3ないし60モル%の範囲にあり、
- (ii) 該環状オレフィンに由来する繰返し単位 (b) が下記一般式 (III) または一般式 (IV) で表わ

される構造を形成しており、

- (iii) 135℃でのデカリン中で測定した極限粘度 (η) が0.01ないし20 dl/g の範囲にあり、
- (iv) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによつて測定した分子量分布 (M_w/M_n) が4以下であり、
- (v) ガラス転移温度 (T_g) が10ないし240℃の範囲にあり、
- (vi) X線回折法によつて測定した結晶化度が0ないし10%の範囲にある、

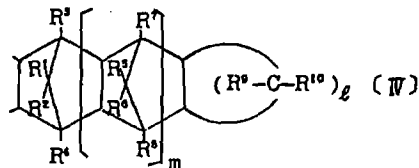
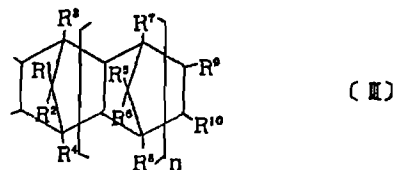
ことを特徴とする環状オレフィン系ランダム共重合体を提供される。

一般式



(式中、n 及び m はいずれも正の整数であり、 ℓ は3以上の整数であり、 R^1 ないし R^{10} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を示す)。

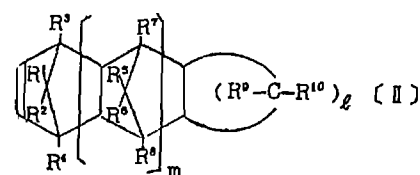
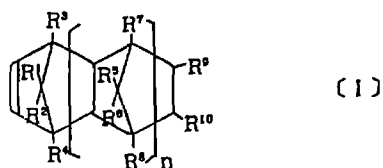
一般式



(式中、 n 、 m 、 ℓ 及び R^1 ないし R^{10} は前記と同じである。)

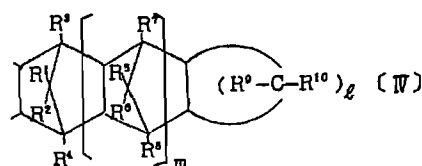
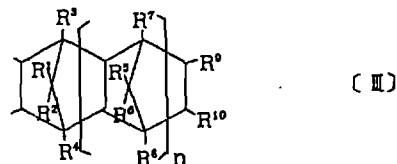
本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体はエチレン成分および特定の環状オレフィン成分から構成される環状オレフィン系ランダム共重合体である。該環状オレフィン成分は下記一般式 (I) または一般式 (II) で表わされる環状オレフィン成分であり、本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体中においては該環状オレフィン成分が一般式 (III) または一般式 (IV) で表わされる構造を形成している。

一般式



(式中、 n 及び m はいずれも正の整数であり、 ℓ は 3 以上の整数であり、 R^1 ないし R^{10} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を示す)。

一般式



(式中、 n 、 m 、 ℓ 及び R^1 ないし R^{10} は前記と同じである。)

本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体において、エチレン成分に由来する繰返し単位 (a) は 40 ないし 97 モル %、好ましくは 50 ないし 95 モル % の範囲であり、該環状オレフィンに由来する繰返し単位 (b) は 3 ないし 60 モル %、好ましくは 5 ないし 50 モル % の範囲にあり、エチレン成分に由来する繰返し単位 (a) および該環状オレフィン成分に由来する繰返し単位 (b) はランダムに配列した実質上線状の環状オレフィン系ランダム共重合体を形成している。本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体が実質上線状であり、ゲル状架橋構造を有していないことは、該共重合体が 135℃ のデカリン中に完全に溶解することによって確認できる。

本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体の 135℃ のデカリン中で測定した極限粘度 (η) は 0.01 ないし 20 dl/g、好ましくは 0.05 ないし 10 dl/g の範囲にある。

本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によつて測定した分子量分布 (M_w/M_n) は 4 以下、好ましくは 3.5 以下、とくに好ましくは 3 以下の範囲にある。分子量分布 (M_w/M_n) が 4 より大きくなると低分子量共重合体の含有量が多くなり、光学メモリディスク、光ファイバーなどの光学材料の分野に成形した場合に、表面平滑性不良によるノイズの増大や、表面タック性の増加、機械的強度の低下などが起こるようになる。

本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体のガラス転移温度 (T_g) は 10 ないし 240℃、好ましくは 20 ないし 200℃ の範囲にあり、融点は通常は観測されない。

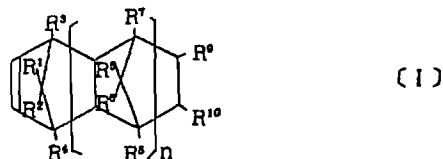
また本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体の X 線回折法によつて測定した結晶化度は 0 ないし 10 %、好ましくは 0 ないし 7 %、とくに好ましくは 0 ないし 5 % の範囲である。該共重合体の結晶化度が 10 % より大きくなると、光学メモリディスク、光ファイバーなどの光学材料の分野に成

形した場合に、複屈折、乱反射などによるノイズが増大するようになる。

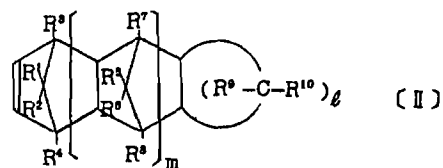
本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体は次に示す方法によつて製造することができる。すなわち、可溶性バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成される触媒の存在下に、炭化水素媒体からなる液相中でエチレンと下記一般式 (I) 及び一般式 (II) で表わされる不飽和単量体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の環状オレフィンを共重合させる方法において、重合反応系内に供給される可溶性バナジウム化合物の濃度を重合反応系内の可溶性バナジウム化合物の濃度の 10 倍以下に維持しながら連続的に供給し、重合反応系の液相中におけるバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比 (A₂/V) を 2 以上に保ち、共重合体中のエチレン成分に由来する繰返し単位 (a) が 40 ないし 97 モル % および該環状オレフィン成分に由来する繰返し単位 (b) が 3 ないし 60 モル % の範囲となるようにエチレンおよび該環状オレフィンを連続的に供給し、連続的に共重合に

行うことを特徴とする環状オレフィン系ランダム共重合体の製法によつて達成される。

一般式



(I)



(II)

〔式中、n 及び m はいずれも正の整数であり、 ℓ は 3 以上の正の数であり、 R^1 ないし R^{10} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を示す〕。

本発明の方法において、触媒構成成分として使用される可溶性バナジウム化合物成分は重合反応系の炭化水素媒体に可溶性のバナジウム化合物成分であり、具体的には一般式 $VO(OR)^aX^b$ 又は $V(OR)^cXd$ (但し R は炭化水素基、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を

代表例として挙げるることができる。より具体的に $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)Cl_2$ 、 $VO(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_2$ 、 VCl_4 、 $VOCl_2$ 、 $VO(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_3$ 、 $VCl_3 \cdot 2OC_2H_4OH$ などを例示することができる。

の環状オレフィン系ランダム共重合体の製造

本発明に使用される有機アルミニウム化合物触媒成分としては、少なくとも分子内に 1 個の Al-炭素結合を有する化合物が利用でき、例えば、



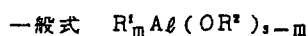
(ここで R^1 および R^2 は炭素原子数通常 1 ないし 15 個、好ましくは 1 ないし 4 個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なつていてもよい。X はハロゲン、m は $0 \leq m \leq 3$ 、n は $0 \leq n < 3$ 、p は $0 \leq p < 3$ 、q は $0 \leq q < 3$ の数であつて、しかも $m+n+p+q=3$ である) で表わされる有機アルミニウム化合物、



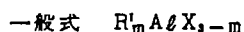
(ここで M^1 は Li、Na、K であり、 R^1 は前記と同

じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

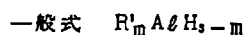
前記(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。



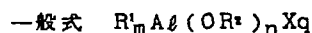
(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である)。



(ここでは R^1 は前記と同じ。X はハロゲン、m は好ましくは $0 < m < 3$ である)。



(ここで R^1 は前記と同じ。m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である)。



(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)で表わされるものなどを例示できる。

(ii)に属するアルミニウム化合物において、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチル

ウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを例示できる。また(ii)に類似する化合物として、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物として例えば、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlNAl(C_2H_5)_2$ などを例示できる。

$$\begin{array}{c} | \\ C_6H_5 \end{array}$$

前記(iii)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_4H_9)_4$ などを例示できる。これらの中では、とくにアルキルアルミニウムハライド、アル

アルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほか、 $R^1_{0.5}Al(OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニ

ウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを例示できる。また(ii)に類似する化合物として、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物として例えば、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlNAl(C_2H_5)_2$ などを例示できる。

環状オレフィンとアルミニウム重合体を製造する

本発明の方法において、重合原料として使用される環状オレフィン、一般式(I)及び一般式(II)で表わされる不飽和単量体からなる群から選ばれた少なくとも1種の環状オレフィンである。一般式(I)で表わされる環状オレフィンはシクロペンタジエン類と相応するオレフィン類とをディールス・アルダー反応で縮合させることにより容易に製造することができ、また一般式(II)で表わされる環状オレフィンも同様にシクロペンタジエン類と相応する環状オレフィンとをディールス・アルダー反応によつて縮合させることにより容易に製造することができる。一般式(I)で表わされる環状オレフィンとして具体的には、たとえば、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンのほか、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

ン、2-プロピル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ステアリル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-3-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-クロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブロモ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジクロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-n-ブチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、

2-イソブチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどのオクタヒドロナフタレン類、および表1に記載した化合物を例示することができる。

表 1

化 学 式	化 合 物 名
	5,10-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 ^{2,3} ,1 ^{2,10}) -3-ドデセン
	2,10-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 ^{2,3} ,1 ^{2,10}) -3-ドデセン
	1,1,2-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 ^{2,3} ,1 ^{2,10}) -3-ドデセン
	2,7,9-トリメチルテトラシクロ (4,4,0,1 ^{2,3} ,1 ^{2,10}) -3-ドデセン
	9-エチル-2,7-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 ^{2,3} ,1 ^{2,10}) -3-ドデセン
	9-イソブチル-2,7-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 ^{2,3} ,1 ^{2,10}) -3-ドデセン
	9,1,1,2-トリメチルテトラシクロ (4,4,0,1 ^{2,3} ,1 ^{2,10}) -3-ドデセン
	9-エチル-1,1,2-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 ^{2,3} ,1 ^{2,10}) -3-ドデセン

表 1 (つづき)

化 学 式	化 合 物 名
	15-メチルオクタシクロ (8, 8, 1 ^{2,9} , 1 ^{4,7} , 1 ^{11,10} , 1 ^{13,10} , 0, 0 ^{2,9} , 0 ^{12,17}) - 5-ドコセン
	15-エチルオクタシクロ (8, 8, 1 ^{2,9} , 1 ^{4,7} , 1 ^{11,10} , 1 ^{13,10} , 0, 0 ^{2,9} , 0 ^{12,17}) - 5-ドコセン

また、一般式 (I) で表わされる環状オレフィンとして具体的には、たとえば、表 2 に示した化合物などを例示することができる。

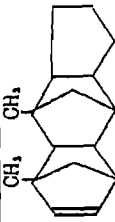
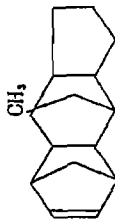
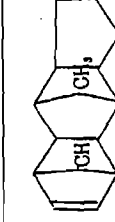
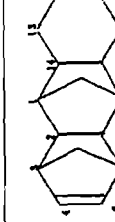
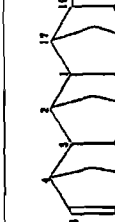
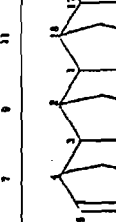
表 2

化 学 式	化 合 物 名
	1,3-ジメチルペンタシクロ (6, 6, 1, 1 ^{2,9} , 0 ^{2,7} , 0 ^{9,14}) - 4-ヘキサデセン
	1,6-ジメチルペンタシクロ (6, 6, 1, 1 ^{2,9} , 0 ^{2,7} , 0 ^{9,14}) - 4-ヘキサデセン
	1,5,16-トリメチルペンタシクロ (6, 6, 1, 1 ^{2,9} , 0 ^{2,7} , 0 ^{9,14}) - 4-ヘキサデセン
	ペンタシクロ (6, 5, 1, 1 ^{2,9} , 0 ^{2,7} , 0 ^{9,13}) - 4-ベンタデセン

表 1 (つづき)

化 学 式	化 合 物 名
	9-1ソブチル-11,12-ジメチル-3-テトラシクロ (4, 4, 0, 1 ^{2,9} , 1 ^{7,10}) - 3-ドデセン
	5,8,9,10-テトラメチルテトラシクロ (4, 4, 0, 1 ^{2,9} , 1 ^{7,10}) - 3-ドデセン
	ヘキサシクロ (6, 6, 1, 1 ^{2,9} , 1 ^{10,13} , 0 ^{2,7} , 0 ^{9,14}) - 4-ヘプタデセン
	12-メチルヘキサシクロ (6, 6, 1, 1 ^{2,9} , 1 ^{10,13} , 0 ^{2,7} , 0 ^{9,14}) - 4-ヘプタデセン
	12-エチルヘキサシクロ (6, 6, 1, 1 ^{2,9} , 1 ^{10,13} , 0 ^{2,7} , 0 ^{9,14}) - 4-ヘプタデセン
	12-1ソブチルヘキサシクロ (6, 6, 1, 1 ^{2,9} , 1 ^{10,13} , 0 ^{2,7} , 0 ^{9,14}) - 4-ヘプタデセン
	1,6,10-トリメチル-12-1ソブチルヘキサシクロ (6, 6, 1, 1 ^{2,9} , 1 ^{10,13} , 0 ^{2,7} , 0 ^{9,14}) - 4-ヘプタデセン
	オクタシクロ (8, 8, 1 ^{2,9} , 1 ^{4,7} , 1 ^{11,10} , 1 ^{13,10} , 0 ^{2,9} , 0 ^{12,17}) - 5-ドコセン

表 2 (つづき)

化 学 式	化 合 物 名
	1,3-ジメチルベンタシクロ (6,5,1,1 ^{2,3} ,0 ^{2,7} ,0 ^{6,12}) -4-ベンタデセン
	1,6-ジメチルベンタシクロ (6,5,1,1 ^{2,3} ,0 ^{2,7} ,0 ^{6,12}) -4-ベンタデセン
	14,15-ジメチルベンタシクロ (6,5,1,1 ^{2,3} ,0 ^{2,7} ,0 ^{6,12}) -4-ベンタデセン
	ベンタシクロ (6,6,1,1 ^{2,3} ,0 ^{2,7} ,0 ^{6,14}) -4-ヘキサデセン
	ヘプタシクロ (8,7,1 ^{2,3} ,1 ^{4,7} ,1 ^{11,17} ,0,0 ^{3,4} ,0 ^{12,18}) -5-イコセン
	ベンタシクロ (8,8,1 ^{2,3} ,1 ^{4,7} ,1 ^{11,18} ,0,0 ^{3,4} ,0 ^{12,17}) -5-ヘンイコセン

また、本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体を製造する方法においては、前記エチレンと前記環状オレフィンが共重合されるが、該必須の二成分の他に本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を共重合させることもできる。該共重合可能な不飽和単量体として具体的には、たとえば生成するランダム共重合体中のエチレン成分単位と等モル未満の範囲のプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3ないし20のα-オレフィンなどを共重合することができる。

共重合反応は炭化水素媒体中で行われる。炭化水素媒体としては、たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、前記重合性不飽和単量体など

を例示することができ、これらの2種以上の混合媒体であつても差しつかえない。

本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体を製造する方法において、共重合反応は連続法で実施される。その際の重合反応系に供給される可溶性バナジウム化合物の濃度は重合反応系の可溶性バナジウム化合物の濃度の10倍以下、好ましくは7ないし1倍、さらに好ましくは5ないし1倍、もつと好ましくは3ないし1倍の範囲である。また、重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(Al/V)は2以上、好ましくは2ないし50、とくに好ましくは3ないし20の範囲である。該可溶性バナジウム化合物及び該有機アルミニウム化合物はそれぞれ通常前記炭化水素媒体で希釈して供給される。ここで、該可溶性バナジウム化合物は前記濃度範囲に希釈することが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合反応系における濃度の例えば50倍以下の任意の濃度に調製して重合反応系に供給する方法が採用される。本発明の方法において、共重合反応系内の可溶性

バナジウム化合物の濃度はバナジウム原子として通常は0.01ないし5グラム原子/l、好ましくは0.05ないし3グラム原子/lの範囲である。

本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体を製造する方法において、前記可溶性バナジウム化合物および有機アルミニウム化合物の各触媒成分の他に必要に応じて重合反応系に電子給与体の共存下に共重合反応を行うこともできる。電子給与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸又は無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランの如き含酸素電子給与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートの如き含窒素電子給与体などを用いることができる。

また、共重合反応は-50ないし100℃、好ましくは-30ないし80℃、さらに好ましくは-20ないし60℃の温度で実施される。共重合反応は通常は連続法で実施される。その場合、重合原料のエチレン、環状オレフィン、必要に応じて共重合される共重合可能成分、触媒成分の可溶性のバナジウ

ム化合物成分、有機アルミニウム化合物成分及び炭化水素媒体が重合反応系に連続的に供給され、重合反応混合物が重合反応系から連続的に抽出される。共重合反応の際の平均滞留時間は重合原料の種類、触媒成分の濃度及び温度によっても異なるが、通常は5分ないし5時間、好ましくは10分ないし3時間の範囲である。共重合反応の際の圧力は通常は0を越えて50kg/cm²、好ましくは0を越えて20kg/cm²に維持され、場合によつては窒素、アルゴンなどの不活性ガスを存在させてもよい。また、共重合体の分子量を調整するために、適宜、水素などの分子量調節剤を存在させることもできる。

共重合反応に供給されるエチレン/環状オレフィンのモル比は通常は99/1ないし1/99、好ましくは98/2ないし2/98、の範囲である。

共重合反応によつて得られる生成共重合体溶液は環状オレフィン系ランダム共重合体の炭化水素媒体溶液である。該生成共重合体溶液中に含まれる環状オレフィン系ランダム共重合体の濃度は通

常は2.0ないし20.0重量%、好ましくは2.0ないし10.0重量%の範囲にある。該生成共重合体溶液はケトンまたはアルコールと接触させることにより該環状オレフィン系ランダム共重合体が析出する。析出した共重合体を濾過、遠心分離などの分離手段によつて分離することにより、本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体を得られる。該ケトンまたはアルコールの使用割合は該生成共重合体溶液100重量部に対して通常200ないし1000重量部、好ましくは300ないし500重量部の範囲である。ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジプロピルケトン、アセチルアセトンなどの炭素原子数が3ないし7のケトンを例示することができる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールなどの炭素原子数が1ないし4のアルコールを例示することができる。該ケトンまたはアルコールは少量の水を含有していても差しつかえない。該ケ

トンまたはアルコールが通常0.1ないし10重量%、好ましくは1ないし5重量%の水を含有する混合溶液を使用すると、未反応環状オレフィン単量体および低分子量重合体の含有量が少なくかつ嵩密度が大きい該共重合体粉末が得られるので好適である。該生成共重合体溶液と該ケトンまたはアルコールとの接触は通常0ないし100℃、好ましくは10ないし70℃、特に好ましくは該ケトンまたはアルコールの沸点近傍の温度で攪拌条件下で実施され、たとえば通常タービン翼、歯輪翼などの攪拌翼を備えた槽型混合器を用いて実施され、その際の攪拌回転数は通常200ないし2000、好ましくは800ないし1500rpmである。

該触媒処理によつて該環状オレフィン系ランダム共重合体は通常粉末状で析出し、懸濁液が形成される。該共重合体を含む懸濁液は遠心分離、濾過などの分離手段によつて該共重合体と母液に分離される。析出分離した該共重合体をさらにケトンで抽出処理を施すことにより、未反応環状オレフィン単量体および低分子量重合体の含有率が少

なく、分子量分布および組成分布が狭く、ガラス転移温度の高い環状オレフィン系ランダム共重合体を得られるので好適である。その際のケトンの割合はケトン中の該共重合体の濃度が通常10ないし100 g/l、好ましくは30ないし60 g/lの範囲であり、接触の際の温度は通常10ないし85℃、好ましくは15ないし80℃である。該共重合体とケトンとの接触処理は通常攪拌条件下に実施され、たとえば通常タービン翼、歯輪翼などの攪拌翼を備えた槽型混合器を用いて実施され、その際の攪拌回転数は通常50ないし400rpm、好ましくは100ないし200rpmである。接触に要する時間は通常1ないし8時間、好ましくは2ないし5時間である。使用されるケトンとしては析出処理に例示したケトンを同様に例示することができる。ケトンとの接触処理の施された該共重合体は遠心分離、濾過などの分離手段により分離することができる。分離された該共重合体は必要に応じてさらにケトンによる洗浄を施すことができ、その際の洗浄条件は前記ケトンとの接触処理条件と同じである。

蓄熱剤、セラミックバインダー、紙コンデンサー、電線、ケーブル等の電気絶縁材、中性子減速材、繊維加工助材、建材撥水材、塗装保護剤、つや出し剤、チクソトロピー付与剤、鉛筆・クレヨンの芯硬化付与剤、カーボンインキ基材、静電複写用トナー、合成樹脂成形用滑剤、離型剤、樹脂着色剤、ホットメルト接着剤、潤滑用グリースなどの分野に利用できる。また、その高分子量体は光学レンズ、光ディスク、光ファイバー、ガラス窓用途などの光学分野、電気アイロンの水タンク、電子レンジ用品、液晶表示用基板、プリント基板、高周波用回路板、透明導電性シートやフィルムなどの電気分野、注射器、ピペット、アニマルゲージなどの医療、化学分野、カメラボディ、各種計器類ハウジング、フィルム、ヘルメットなど種々の分野で利用できる。

一方、環状オレフィン含有量が約20モル%以下の場合には、形状記憶性を利用した分野、制振材あるいはチューブとしての利用が可能である。具体的には、異形パイプの継手、パイプ・棒の内外

本発明の方法により得られる環状オレフィン系ランダム共重合体は嵩密度が通常0.05ないし0.3、好ましくは0.1ないし0.25の範囲にあり、前記先行技術に提案した方法で得られる該共重合体にくらべて嵩密度が大きくなっているため、成形時のハンドリングが容易であるという特徴がある。また、本発明の該共重合体は該共重合体中に含まれる未反応環状オレフィン単量体および低分子量重合体の含有量が少ないので光学材料の分野、とくに光学メモリディスクの用途に成形した場合に乱反射などによるノイズが減少するようになるという特徴がある。

一方、本発明の方法で得られる環状オレフィン系ランダム共重合体は透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性及び種々の機械的特性に優れ、かつ分子量分布および組成分布が狭く均一性に優れているため、たとえばその低分子量体は合成ワックスとしてロウソク用途、マッチ軸木含浸剤、紙加工剤、サイズ剤、ゴム老化防止剤、段ボール耐水化剤、化成肥料遅効化剤、

部のラミネート材、光ファイバーコネクタ締め付けピン、ギブス、容器、自動車バンパー、各種間隙防止材、金属表面材との積層体として制振材（防音材）あるいは医療用チューブなど種々の分野で利用できる。

〔実施例〕

次に、本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体を実施例により具体的に説明する。なお、実施例および比較例において得られた環状オレフィン系ランダム共重合体の物性は次に示す方法により求めた。

〔ポリマー基本物性測定法〕

共重合体組成〔モル%〕：予め¹³C-NMR（200メガHz）によつて決定した環状オレフィン系ランダム共重合体の環状オレフィン成分単位の含有率を基準とし、赤外分光法によつて環状オレフィン成分単位に基づく吸収帯のピークの高さと環状オレフィン成分単位との含有率との間の検量線を作成した。該環状オレフィン系ランダム共重合体の赤外

吸収スペクトルの上記吸収帯のピーク高さを測定し、環状オレフィン成分の含有率を求めた。また、該環状オレフィン系ランダム共重合体がエチレンと環状オレフィンとの共重合体である場合にはエチレン成分単位の含有率は環状オレフィン成分単位の残余として求めた。

(η) : 135℃でウベロード型粘度計を用い、極限粘度を測定した。

分子量分布 (M_w/M_n) : GPC 法による。

ガラス転移温度 (T_g) : デュポン社製 Dynamic Mechanical Analyser (DMA) により求めた。

結晶化度 : X線回折法による。

揮発成分 (VM) : 300℃、1 Torr、1 Hr の条件で重量変化を測定し、重量%で示した。

未反応環状オレフィン含量 : ポリマーをシクロヘキサンに溶解させ、ガスクロマトグラフ法にて定量した。

実施例 1

攪拌翼を備えた 2 ℓ 重合器を用いて、連続的にエチレンと 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン (表 2 の (ア) ; 以下 DMON と略) の共重合反応を行つた。すなわち、重合器上部から DMON のシクロヘキサン溶液を、重合器内での DMON 濃度が 60 g/ℓ となるように毎時 0.4 ℓ、触媒として $V(O(C_2H_5)_2)Cl_2$ のシクロヘキサン溶液を重合器内でのバナジウム濃度が 0.7 mmol/ℓ となるように毎時 0.7 ℓ (このときの供給バナジウム濃度は、重合器中濃度の 2.86 倍である)、エチルアルミニウムセスキクロリド ($Al_2(C_2H_5)_5Cl_{1.5}$) のシクロヘキサン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が 5.6 mmol/ℓ となるように毎時 0.4 ℓ およびシクロヘキサンを毎時 0.5 ℓ の速度でそれぞれ重合器内に連続的に供給し、一方、重合器下部から、重合器内の重合液が常に 1 ℓ になるように連続的に抜き出す。また、重合器上部からエチレンを毎時 80 ℓ、窒素を毎時 80 ℓ、水素を毎時 0.2 ℓ の速度で供給する。共重合反応は、重合器外部に

とりつけられたジャケットに冷媒を循環させることにより 10℃ で行つた。上記条件で共重合反応を行うと、エチレン・DMON ランダム共重合体を含む重合反応混合物が得られる。重合器下部から抜き出した重合液に、シクロヘキサン/イソプロピルアルコール (1/1) 混合液を添加して重合反応を停止させた。その後、水 1 ℓ に対し濃塩酸 5 ml を添加した水溶液と重合溶液を 1 対 1 の割合でホモミキサーを用い強攪拌下で接触させ、触媒残渣を水槽へ移行させた。上記混合液を静置し、水槽を除去後さらに蒸留水で 2 回水洗を行い、重合液を精製分離した。

得られた重合液を 3 倍量のアセトンと強攪拌下で接触させ、固体部を濾過により採取し、アセトンで充分洗浄した。その後、得られた固体部を 40 g/ℓ となるようにアセトン中に投入し、60℃ で 2 時間反応処理した。その後、濾過により固体部を採取し、窒素流通下、130℃、350 mmHg で 24 時間乾燥した。

以上のようにして、エチレン・DMON 共重合体

が毎時 94 g の速度で得られた。得られた共重合体のエチレン含量は 61.3 モル%、極限粘度 (η) は 0.85、GPC 測定による M_w/M_n は 2.50、X 線回折による結晶化度は 0%、ガラス転移温度 T_g は 143℃ であつた。また、揮発成分は 0.4 wt%、未反応モノマー含有量は 0.13 wt% であつた。

実施例 2 ないし 14

実施例 1 の共重合条件を表 1 のようにした以外は同様にして連続的に共重合を行つた。得られた物性を表 3 に示した。

表 3

実施例	共 重 合 条 件							
	環状オレフィン ^{*3)}		バナジウム化合物		アルミニウム化合物		エチレン	重合温度 (℃)
	名 称	重合器内濃度 (g/ℓ)	名 称	重合器内濃度 (mmol/ℓ)	名 称	重合器内濃度 (mmol/ℓ)	供給量 (ℓ/hr)	
1	(ア)	60	$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	0.7	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	5.6	80	10
2	(イ)	"	"	"	"	"	"	"
3	(ウ)	"	"	"	"	"	"	"
4	(エ)	"	"	"	"	"	"	"
5	"	"	"	"	"	"	90	"
6	(オ)	"	"	"	"	"	80	"
7	(ア)	"	"	"	"	2.8	"	"
8 ^{*1)}	"	"	"	"	"	5.6	90	"
9	"	"	"	"	"	7.0	80	"
10	"	30	"	"	"	5.6	110	20
11	"	"	"	"	"	"	10	"
12 ^{*2)}	"	"	"	"	"	"	150	30
13	"	60	VOCl_3	"	"	"	80	10
14	"	"	$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	"	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ (7/3)	4.2	"	"

*1) 窒素の供給量を50ℓ/hrとした。

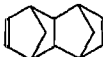
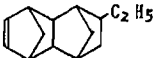
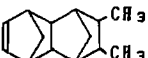
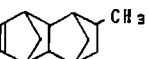
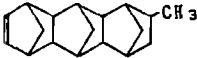
*4) 窒素の供給量を0とした。

*3) 表4

表 3 (続 き)

実施例	ポ リ マ ー 物 性							
	共重合体収量 (g/hr)	エチレン含量 (mol %)	(η)	結晶化度 (%)	DMA-Tg	M_w/M_n	VM (wt%)	残留モノマー量 (wt%)
1	104	61.3	0.85	0	143	2.5	0.4	0.13
2	96	64.8	0.82	0	135	2.3	0.5	0.12
3	94	63.2	0.83	0	140	2.6	0.4	0.12
4	102	64.0	0.84	0	147	2.4	0.5	0.12
5	122	70.2	0.91	0	127	2.7	0.5	0.13
6	84	67.6	0.57	0	155	2.9	0.6	0.21
7	78	61.2	0.89	0	152	2.3	0.5	0.12
8 ^{*1)}	120	67.2	0.31	0	131	3.0	0.3	0.11
9	90	60.3	0.70	0	137	2.7	0.6	0.15
10	102	83.7	0.84	0	76	2.5	0.5	0.11
11	100	82.9	0.50	0	79	2.4	0.5	0.14
12 ^{*2)}	130	93.4	0.76	3	45	3.0	0.2	0.11
13	96	56.7	0.71	0	160	2.9	0.3	0.10
14	106	58.0	0.67	0	145	2.4	0.4	0.12

表 4. 環状オレフィン

	化 合 物 名
(ア)	 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a- オクタヒドロ ナフタレン
(イ)	 2-エチル- 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a- オ クタヒドロナフタレン
(ウ)	 2,3-ジメチル- 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a - オクタヒドロナフタレン
(エ)	 2-メチル- 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a- オ クタヒドロナフタレン
(オ)	 12- メチルヘキサシクロ (6,6,1,1 ^{2,6} ,1 ^{10,13} ,0 ^{2,7} ,0 ^{4,8}) -4 - ヘプタデセン

〔発明の効果〕

本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体は透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性及び種々の機械的特性に優れ、かつ分子量分布及び組成分布が狭く均一性に優れるという特徴を有している。また、本発明の環状オレフィン系ランダム共重合体は嵩密度が大きく成形時のハンドリングに優れるという特徴があり、また共重合体中に含まれる低分子量重合体の含有量が少ないので光学材料の分野、とくに光学メモリディスクの用途に成形した場合に、表面平滑性およびディスク強度が改善され、かつ表面タック性が減少するようになるという特徴を有している。

出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 山 口 和